

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/006380 A1(51) 国際特許分類:
H01L 31/04, C09B 47/00

H01M 14/00,

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008430

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸木田 裕一
(TOKITA, Yuichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区
北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo
(JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式
会社内 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2003 年 7 月 2 日 (02.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒100-0011
東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 7 号 大和生命ビ
ル 1 1 階 Tokyo (JP).

(30) 優先権データ:

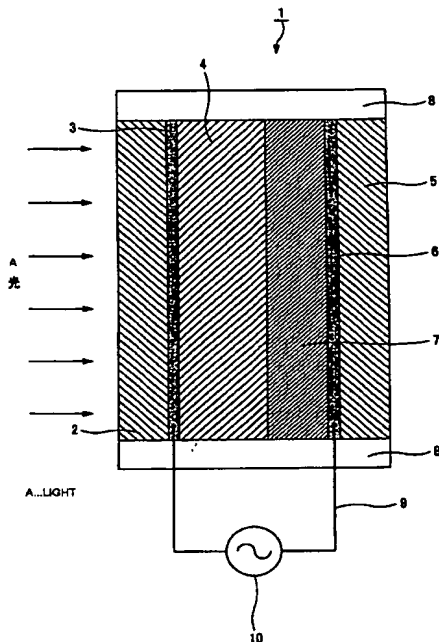
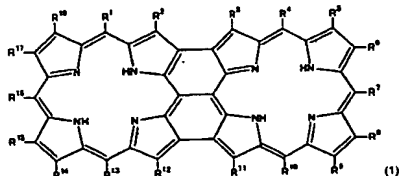
特願2002-193154 2002 年 7 月 2 日 (02.07.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株
式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COLORING MATTER SENSITIZATION TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 色素増感型光電変換装置

(57) Abstract: A coloring matter sensitization type photoelectric conversion device for generating electricity by utilizing sunlight, which comprises a semiconductor layer comprising a substrate and, carried thereon, a sensitization coloring matter comprising an oligomeric porphyrin containing an acidic group represented by the general formula (1): (1), wherein R¹ to R¹⁸ are each a substituent such as a hydrogen atom or a halogen atom and at least one of R¹ to R¹⁸ is an acidic substituent such as a 4-carboxyphenyl group, and an electrolyte layer.

[続葉有]



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

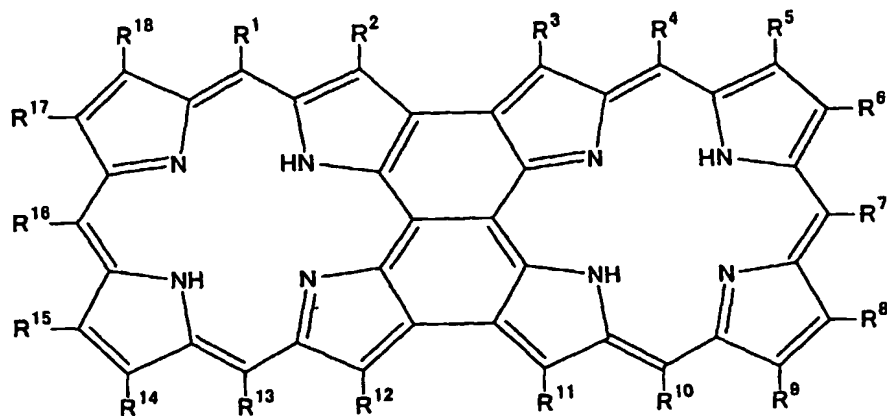
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、太陽光を利用して発電を行う色素増感型光電変換装置であり、下記一般式 (1) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とを備える。

一般式 (1) :



(但し、前記一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^{18}$ は水素原子、ハロゲン原子等の置換基であってその少なくとも 1 つは 4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基である。)

明細書

色素増感型光電変換装置

技術分野

本発明は、本発明は色素増感型光電変換装置に関する。

本出願は、日本国において2002年7月2日に出願された日本特許出願番号2002-193154を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

従来、化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を利用する様々な太陽電池が開発されている。従来、最も広く用いられ、多数市販されている太陽電池として、シリコンを用いたものがある。シリコンを用いた太陽電池には、大別して単結晶シリコン又は多結晶シリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とがある。

特に、太陽電池としては、単結晶又は多結晶のシリコンが多く用いられてきた。

これらの結晶シリコン系太陽電池は、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す変換効率が、アモルファスシリコンに比べて高いが、結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い、結晶シリコン系太陽電池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広く、大面積化が容易であること等の特徴がある。しかし、生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、真空プロセスが必要であることから、エネルギー負担は未だに大きい。

これらの太陽電池は、ガリウム、砒素、シランガス等の毒性の高い材料を使用

することから、環境汚染の面でも問題がある。

一方、上述のような問題を解決する手段として、有機材料を用いた太陽電池も長く検討されてきたが、多くは、光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。

その中で、Nature Vol. 353, p737, 1991年で発表された色素増感型太陽電池は、現在までに10%という高い光電変換効率が実現可能であることが示されており、かつ、安価に製造できると考えられることから注目されている。

この色素増感型太陽電池は、これまでルテニウムピピリジン錯体の他、クロロフィル誘導体やポルフィリンの亜鉛錯体などが色素として提案されている（特開2002-63949号公報参照。）。これらの色素は、光電変換特性が低いため、太陽電池として実用に供するには、満足し得るものではなかった。

これらの光電変換特性の低い理由として、色素の可視光領域での吸収が低いことを挙げることができる。亜鉛ポルフィリンのモノマー、クロロフィル誘導体、ルテニウムピピリジン錯体等の既存の色素では可視光領域の吸光度が小さい。近年、可視光領域に大きな吸収を持つ安定な色素が大須賀等によって開発されている（Science Vol. 293, p79, 2001年、特開2001-294591号公報、特開2002-53578号公報参照。）。

上述したような、従来の色素増感型太陽電池では、太陽光エネルギーの大半を占める可視光領域（400～800nm）における増感効果が低く、安定性の面でも問題があることから、実用化は困難である。

発明の開示

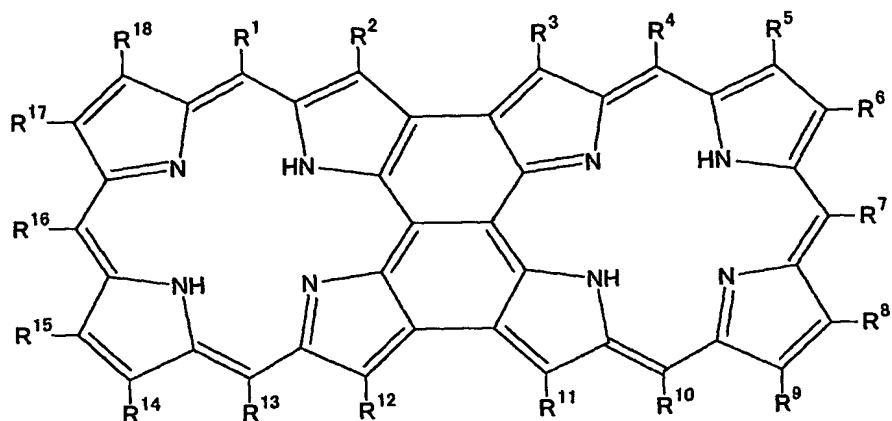
本発明の目的は、上述したような従来の色素増感型太陽電池が有する問題点を解消することができる新規な色素増感型光電変換装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い光変換効率を有し、安価で耐久性に優れる色素増感型光電変換装置を提供することにある。

本発明に係る色素増感型光源変換装置は、対向電極間に、下記の一般式（1）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させ

てなる半導体層と、電解質層とが設けられている。

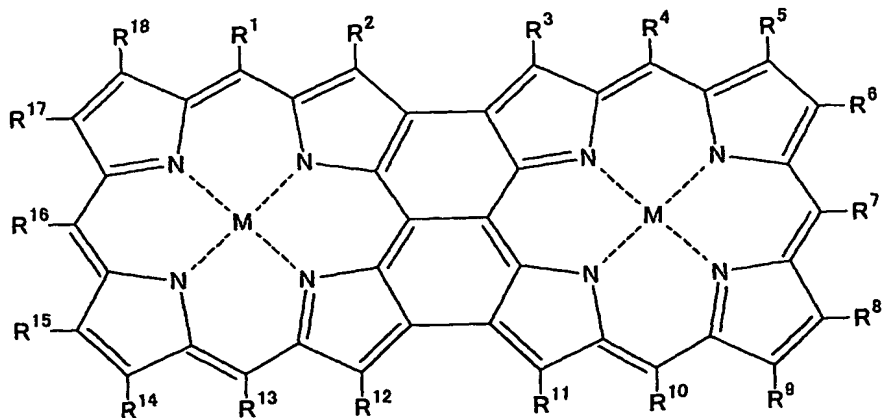
一般式（１）：



（但し、前記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも１つは酸性置換基である。）

本発明に係る他の増感型光源変換装置は、対向電極間に、下記の一般式（２）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている。

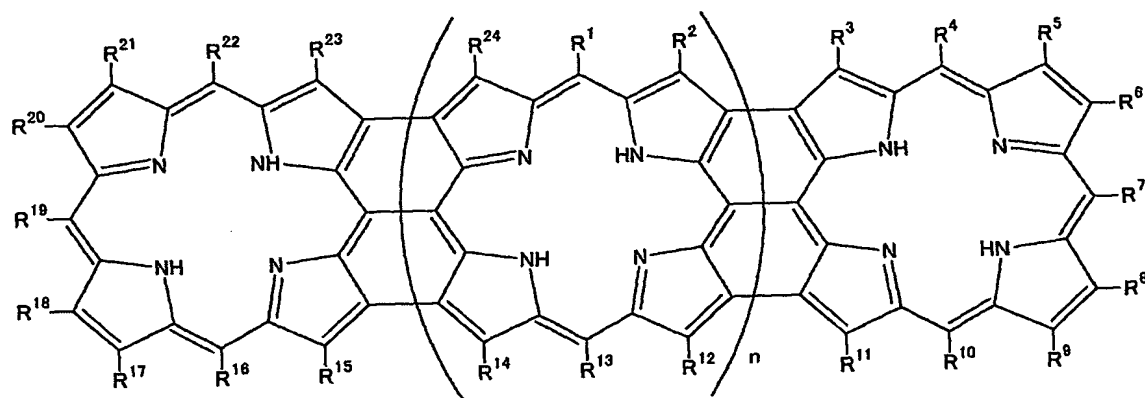
一般式（２）：



(但し、前記一般式(2)において、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なっているてもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも1つは酸性置換基である。また、Mで表される金属群は任意の金属種である。)

本発明に係るさらに他の色素増感型光源変換装置は、対向電極間に、下記的一般式(3)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている。

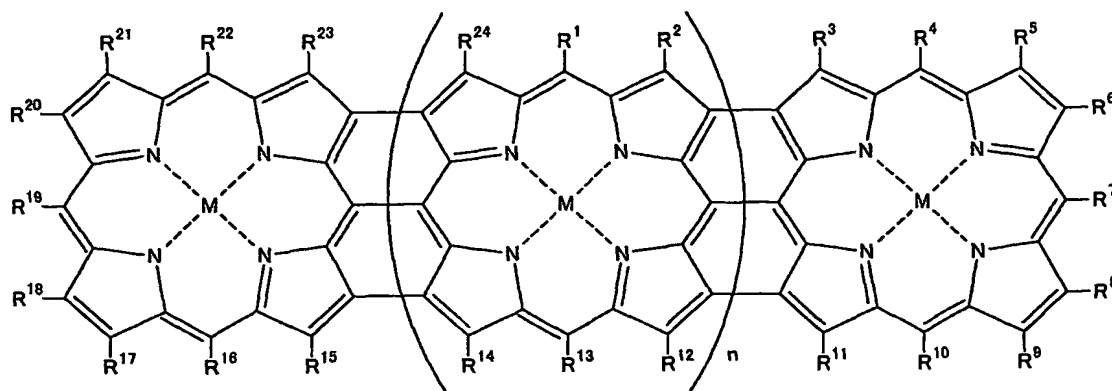
一般式(3)：



(但し、前記一般式(3)において、 $R^1 \sim R^{24}$ は同一であっても異なっているてもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも1つは酸性置換基である。また、 n は1以上の整数である。)

さらに、本発明に係るさらに他の色素増感型光源変換装置は、対向電極間に、下記的一般式(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている。

一般式（４）：



（但し、前記一般式（４）において、 $R^1 \sim R^{24}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも１つは酸性置換基である。また、 M で表される金属群は任意の金属種である。さらに、 n は１以上の整数である。）

本発明に係る色素増感型光電変換装置によれば、半導体層が、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基本骨格とする（以下、酸性基含有ポルフィリン多量体からなる、と記す。）増感色素を担持させてなるので、可視光領域（４００～８００ nm）に非常に大きな光吸収帯を有することができ、特に太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する際の変換効率を飛躍的に向上することができる。

また、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

さらに、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型光電変換装置は耐久性に優れたものとなる。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下において図面を参照して説明される実施の形態の説明から一層明らかにされるであろう。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る色素増感型光源変換装置を具体的に説明する。本発明に係る色素増感型光源変換装置に用いられる酸性置換基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等が挙げられる。

前述した一般式(1)又は(2)の $R^1 \sim R^{18}$ 、或いは前記一般式(3)又は(4)の $R^1 \sim R^{24}$ が水素原子、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルコキシ基、置換又は未置換のアリールオキシ基、置換又は未置換のアルキルチオ基、置換又は未置換のアリールチオ基、置換又は未置換のアルキルアミノ基、置換又は未置換のアリールアミノ基、置換又は未置換のカルボン酸エステル基、置換又は未置換のカルボン酸アミド基、置換又は未置換のスルホン酸エステル基、置換又は未置換のスルホン酸アミド基、置換又は未置換のカルボニル基、置換又は未置換のシリル基、置換又は未置換のシロキシ基等の置換基であり、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも1つ又は $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも1つがカルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基であることが望ましい。

本発明に係る色素増感型太陽電池を含む色素増感型光電変換装置において、半導体層が酸化物半導体からなることが望ましい。

ここで、一般式(1)、(2)、(3)又は(4)において、 $R^1 \sim R^{18}$ 又は $R^1 \sim R^{24}$ で表される置換基のうち少なくとも1つが、酸性置換基、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基であるので、半導体層が酸化物半導体から構成されていても吸着能に優れており、酸化物半導体と増感色素の複合体を形成する上で有利である。なお、上述の例示した酸性置換基

の中ではカルボキシシル基、4-カルボキシフェニル基を含むものが特に好ましい。

前述の一般式(3)又は(4)において、 n は1以上の整数であるが、上限は2とすることがより好ましい。特に、 n を上記の範囲内とすることによって、可視光部の吸収波長が長波長側にシフトせず、可視光領域の吸収効率を維持することができる。

さらに、一般式(2)又は(4)において、 M で表される金属群(中心金属)としては、Zn、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiからなる群より選ばれた1種又は2種又は2種以上の金属種が挙げられる。即ち、 M で表される金属群は、すべて同一種である以外にも、互いに異なる2種又はそれ以上であってもよい。特に、 M で表される金属群は、上述の中ではZn、Ni、Cu、Pd、Mgがより好ましい。

なお、本発明に用いる増感色素は、一次元方向にポルフィリン誘導体が結合した構造(一次元の平面型ポルフィリン多量体)を基本骨格とするが、当該増感色素の形態から容易に考えられる形態、例えば基本骨格に更に上記と同様のポルフィリン誘導体が2次元方向に結合した2次元構造などとすることもできる。

また、半導体層は、一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも2種からなる増感色素を担持させてなる半導体層であってもよく、或いは、一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも1種からなる増感色素と、ルテニウムビスピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層であってもよい。

本発明に係る色素増感型光電変換装置は、透明導電膜を備えた透明基板と、前記透明基板の対極をなす導電性基板との間に、半導体層と前記電解質層とが設けられ、光電変換によって透明導電膜と導電性基板との間に電気エネルギーを発生することができる。

本発明に係る色素増感型光源変換装置は、例えば、色素増感型太陽電池として構成されることが望ましい。本発明を色素増感型太陽電池に適用した例を、図1を参照して説明する。

図1に示す本発明に係る色素増感型太陽電池1は、透明導電膜3を備えた透明基板2と、透明基板2の対極をなす導電膜6を有する基板5との間に、半導体層4と電解質層7とが設けられている。これらは、ケース8によって保護されている。半導体層4は、例えば酸化物半導体からなり、かつ一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素が担持されている。透明導電膜3と導電膜6は、導線で接続され、アンメータ10付きの電流回路9を構成している。

以下に、この色素増感型太陽電池1の動作メカニズムについて説明する。

透明導電膜3を有する透明基板2側に太陽光Lが入射すると、この光エネルギーによって半導体層4中の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素が励起し、電子が発生する。上述したように、透明導電膜3と導電膜6は電流回路9によって接続されているので、電子が半導体層4中の半導体を通じて透明導電膜3へ流れ、これによって透明導電膜3と導電膜6との間で電気エネルギーを取り出すことができる。

色素増感型太陽電池1は、半導体層4が一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持しているので、可視光領域(400~800nm)に非常に大きな光吸収帯を有することができ、太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する変換効率を飛躍的に向上することができる。

また、一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

さらに、一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して酸化物半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、耐久性に優れている。

酸化物半導体は、公知のものを任意に用いることができ、Ti、Zn、Nb、

Zr、Sn、Y、La、Ta等の金属酸化物や、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 等のペロブスカイト系酸化物等を挙げることができる。

酸化物半導体等からなる半導体層（半導体電極とも称される。）の形状は、特に制約されるものではなく、膜状、板状、柱状、円筒状等の各種形状であってよい。

透明導電膜を有する透明基板としては、ガラスやポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチック基板等の耐熱基板上に酸化インジウム、酸化錫、酸化錫インジウム等の薄膜を形成したもの、或いはフッ素ドーブした導電性ガラス基板等が用いられる。この透明導電体基板の厚さは特に限定されるものではないが、通常0.3～5mm程度である。

酸化物半導体からなる半導体層は、半導体粒子の焼結等による多孔質として形成することが必要であり、例えば公知の方法（「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー））を参考にして、チタンイソプロポキシドを硝酸溶液中に溶解して、水熱反応を行い、安定な酸化チタンコロイド溶液を調製し、この溶液を粘結剤であるポリエチレンオキサイド（PEO）と混合し、遊星ボールミルで均一化後、この混合物を例えばフッ素ドーブ導電性ガラス基板（シート抵抗 $30\Omega/\square$ ）にスクリーン印刷し、 450°C で焼成することによって製造できる。

一般式（1）、（2）、（3）又は（4）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体のうちの少なくとも1種の増感色素を多孔質半導体層に担持させるには、例えば、この色素をジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解し、この溶液中に多孔質半導体層を浸漬し、多孔質半導体層の細孔中に色素が十分に含浸されて十分に吸着するまで放置した後、これを取り出して必要に応じて洗浄後、乾燥を施す。

対極としては、アルミニウム、銀、錫、インジウム等の従来の太陽電池における対極として公知なものを任意に用いることができるが、 I_3^- イオン等の酸化型レドックスイオンの還元反応を促進する触媒能を持った白金、ロジウム、ルテニウム、酸化ルテニウム、カーボン等がより好ましい。これらの金属膜は導電材料表面に、物理蒸着又は化学蒸着することによって形成するのが好ましい。

両電極間に介挿される電解質としては、従来より太陽電池の電解質として使用

されていたものの中から任意に用いることができる。このようなものとして、例えばヨウ素とヨウ化カリウムをポリプロピレンカーボネート25重量%と炭酸エチレン75重量%との混合溶媒に溶解させたものがある。

このような構造の太陽電池等の色素増感型光電変換装置は、両電極間を導線で接続し、電流回路を形成させ、透明導電膜側から擬似太陽光（AM（Air Mass）1.5、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を照射すると、13.2%以上の高い光電変換効率で発電することが可能である。この光電変換効率は、膜厚、半導体層の状態、色素の吸着状態、電解質の種類などに左右されるので、これらの最適条件を選ぶことにより、さらに向上させることができる。

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

<合成例1>

50 mlのナスフラスコを用いて、メゾーメゾ結合Zn（II）-ジポルフィリン化合物（18 mg、8 mmol）を30 mlのトルエンに溶解させた。酸化剤である2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノー-1,4-ベンゾキノン（以下、DDQと称する：9 mg、40 mmol）とスカンジウムトリフルオロメタンホルネート（以下、Sc（OTf）₃と称する：20 mg、40 mmol）を加え、混合溶液を1時間還流した。該混合物をメタノール及びテトラヒドロフラン（THF）で希釈した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除き、生成物をTHFに溶かしてアルミナカラムに通した。その後、ベンゼン/アセトニトリルで再結晶させ、2つのポルフィリン環がメゾ位の炭素で結合するメゾーメゾ結合と該メゾーメゾ結合に隣接するβ位の炭素で結合する2つのβ-β結合の合計3つの結合によって結合する、平面型ポルフィリンダイマーが得られた（12.9 mg、収率86%）。

この化合物の¹H-NMRスペクトル、UV-Visスペクトル、MALDI-TOF MSスペクトルを調べたところ、一般式（2）におけるR¹、R⁴、R¹⁰、R¹³が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、MはZnを示す平面型金属ポルフィリンダイマーであることが確認された。以下、上述のようにして得られた平面型金属（亜鉛）ポルフィリンダイマーを化合物（A）と称す

る。

<合成例 2>

上述のように得られた平面型亜鉛ポルフィリンダイマー（化合物（A））を濃硫酸とトリフルオロ酢酸による脱金属化処理することにより、メタルフリーの平面型ポルフィリンダイマーを得ることができた。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 UV-Vis スペクトル、 MALDI-TOF MAS スペクトルを調べたところ、一般式（1）における R^1 、 R^4 、 R^{10} 、 R^{13} が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子である、平面型ポルフィリンダイマーであることが確認された。以下、上述のようにして得られた平面型ポルフィリンダイマーを化合物（B）と称する。

<合成例 3>

50 ml のナスフラスコを用いて、メゾ-メゾ結合 $\text{Zn (II) -ヘキサポルフィリン}$ 化合物（30 mg、4.7 mmol）を50 ml のトルエンに溶解させた。酸化剤である DDQ （27 mg、120 mmol）と Sc (OTf)_3 （60 mg、120 mmol）を加え、混合溶液を2時間還流した。該混合物をメタノール及び THF で希釈した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除き、生成物を THF に溶かしてアルミナカラムに通した。その後ベンゼン/アセトニトリルで再結晶させ、6つのポルフィリン環がメゾ位の炭素で結合するメゾ-メゾ結合と該メゾ-メゾ結合に隣接する β 位の炭素で結合する2つの $\beta-\beta$ 結合の合計3つの結合によって結合する、平面型ポルフィリンヘキサマーが得られた（18.5 mg、収率62%）。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 UV-Vis スペクトル、 MALDI-TOF MAS スペクトルを調べたところ、前記一般式（4）における R^1 、 R^4 、 R^{10} 、 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{22} 、 R^{24} が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、 M は Zn 、 $n=4$ を示す、平面型金属ポルフィリンヘキサマーであることが確認された。以下、上記のようにして得られた平面型金属（亜鉛）ポルフィリンヘキサマーを化合物（C）と称する。

<合成例 4>

上述のようにして得られた平面型亜鉛ポルフィリンヘキサマー（化合物

(C)) を濃硫酸とトリフルオロ酢酸による脱金属化処理することにより、メタルフリーの平面型ポルフィリンヘキサマーを得ることができた。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 UV-Vis スペクトル、 MALDI-TOF MS スペクトルを調べたところ、一般式(3)における R^1 、 R^4 、 R^{10} 、 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{22} 、 R^{24} が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、 $n=4$ を示す、平面型ポルフィリンヘキサマーであることが確認された。以下、上述のようにして得られた平面型ポルフィリンヘキサマーを化合物(D)と称する。

実施例 1

TiO_2 ペーストの作製は「色素増感太陽電池の最新技術」(シーエムシー)を参考にして行った。125mlのチタンイソプロポキシドを750mlの0.1M硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌すると、白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルタでろ過した後、700mlにメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12間水熱処理を行った後、1時間超音波処理により分散処理した。次いで、この溶液をエバポレーターにより40℃で濃縮し、 TiO_2 の含有量が11重量%になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に分子量が50万のPEO(ポリエチレンオキシド)を添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した TiO_2 ペーストを得た。

上述のようにして得られた TiO_2 ペーストをスクリーン印刷法でフッ素ドーパ導電性ガラス基板(シート抵抗 $30\ \Omega/\square$)上に $0.2\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ の大きさで塗布した後、450℃に30分間保持し、 TiO_2 を導電性ガラス基板上で焼結し、多孔質酸化チタン膜を形成した。

上述の合成例1で得た平面型亜鉛ポルフィリンダイマー(化合物(A))、合成例2で得た平面型ポルフィリンダイマー(化合物(B))、合成例3で得た平面型亜鉛ポルフィリンヘキサマー(化合物(C))、合成例4で得た平面型ポルフィリンヘキサマー(化合物(D))をそれぞれ $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ でジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質酸化チタン膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥し

た。

対極として、ITO (Indium Tin Oxide: インジウム酸化物にスズをドーピングした透明な導電性酸化物) 付き基板上に、スパッタリング法により厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の白金膜を付けたものを用い、電解質として、ヨウ素 0.38 g とヨウ化カリウム 2.49 g の混合物を、プロピレンカーボネート $25\text{ 重量}\%$ と炭酸エチレン $75\text{ 重量}\%$ との混合物 30 g に溶解したものを用いて、図 1 に示すような構造の太陽電池を作製した。

上述のようにして作製した太陽電池を動作させる光源としては、擬似太陽光 ($\text{AM } 1.5, 100\text{ mW}/\text{cm}^2$) を用いた。上述のようにして得られた化合物 (A) ~ (D) を増感色素として用いた各太陽電池の性能を測定し、その結果を下記の表 1 に併せて示す。なお、比較例として、化合物 (A) ~ (D) において酸性基 (4-カルボキシフェニル基) を含有していない化合物、及び酸性基は含有しているが、単量体であるポルフィリン化合物 (5, 10, 15, 20-テトラキス- (4-カルボキシフェニル) ポルフィリン) を上述したと同様にして増感色素として用いた太陽電池をそれぞれ作製し、これら各太陽電池の性能も下記の表 1 に併せて示す。

なお、表 1 において、短絡電流とは、対向電極間を短絡して測定した電流を意味し、開放電圧とは、対向電極間をオープンにして発生した電圧を意味し、また光電変換効率は、下記の式 (1) で表される。

式 (1)

$$\text{変換効率}(\%) = \frac{\text{出力電気エネルギー}}{\text{入射する太陽光エネルギー}} \times 100$$

表 1

増感色素種	短絡電流 (μ A)	解放電圧 (V)	光電変換率 (%)
参考例 1 の (A)	7 0 5	0 . 7 9	1 1 . 1
参考例 2 の (B)	6 5 0	0 . 7 0	8 . 0
参考例 3 の (C)	6 2 0	0 . 6 5	7 . 6
参考例 4 の (D)	5 9 5	0 . 6 3	7 . 2
酸性基のない (A)	1 2	0 . 5 0	0 . 0 8
酸性基のない (B)	1 1	0 . 4 5	0 . 0 9
酸性基のない (C)	1 3	0 . 5 6	0 . 1
酸性基のない (D)	1 5	0 . 4 8	0 . 0 8
5, 10, 15, 20-テトラキス (4-カルボキシフェニル) ポルフィリン	7 2	0 . 3 5	1 . 2

以上より明らかなように、本発明に係る色素増感型太陽電池は、半導体層が、一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有平面型ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなるので、酸性基を含有していない化合物を使用した場合や単量体を使用した場合に比べて、可視光領域 (400~800 nm) に非常に大きな光吸収帯を有することができ、太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する変換効率を飛躍的に向上することができた。

また、一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有平面型ポルフィリン多量体からなる増感色素は、安全で安価に合成できる材料であって入手し易くて生産性に優れる上に、半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型太陽電池は、耐久性に優れていた。

以上、本発明を実施の形態及び実施例に基づいて説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

例えば、上記の実施例では、半導体層が前記一般式 (1)、(2)、(3) 又

は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させた例を示したが、半導体層は、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも２種からなる増感色素を担持させてなる半導体層であってもよく、或いは、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも１種からなる増感色素と、ルテニウムビスピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層であってもよい。

また、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体は、当該増感色素の形態から容易に考えられる他の形態、例えば２次元構造などであってもよい。

さらに、色素増感型光電変換装置の形態、構造や使用材料等は、上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、適宜選択可能であり、様々な変更、置換又はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

本発明に係る色素増感型光電変換装置によれば、半導体層が、前述した一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなるので、可視光領域（４００～８００ｎｍ）に非常に大きな光吸収帯を有することができ、特に太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する際の変換効率を飛躍的に向上することができる。

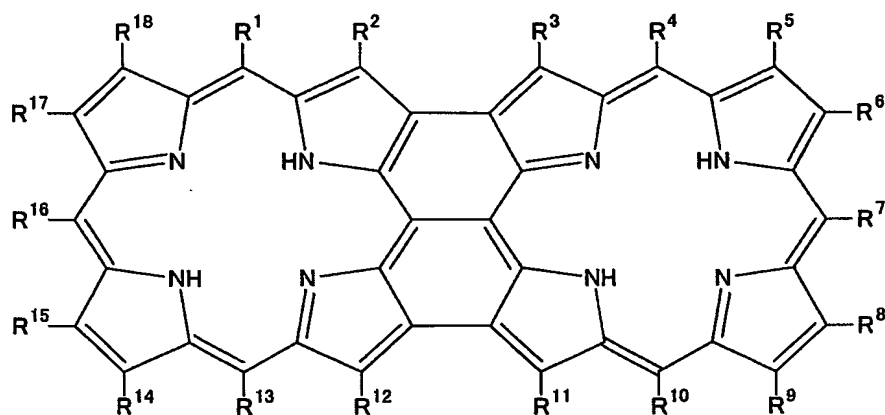
一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

さらに、一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型光電変換装置は、耐久性に優れたものとなる。

請求の範囲

1. 対向電極間に、下記の一般式（1）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

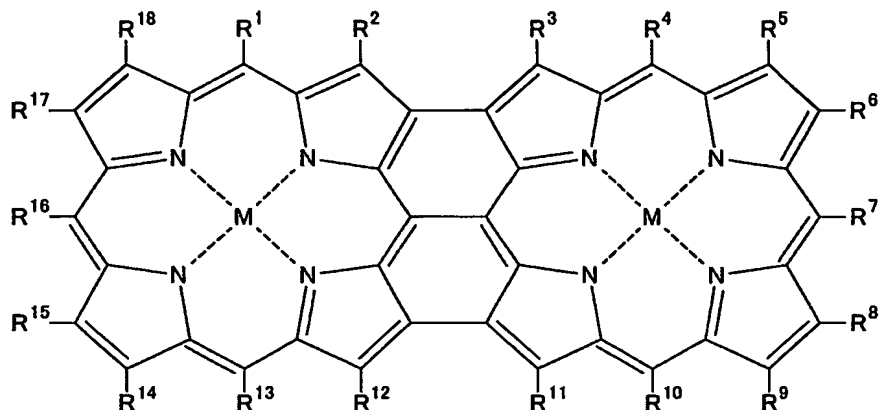
一般式（1）：



（但し、前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも1つは酸性置換基である。）

2. 対向電極間に、下記の一般式（2）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

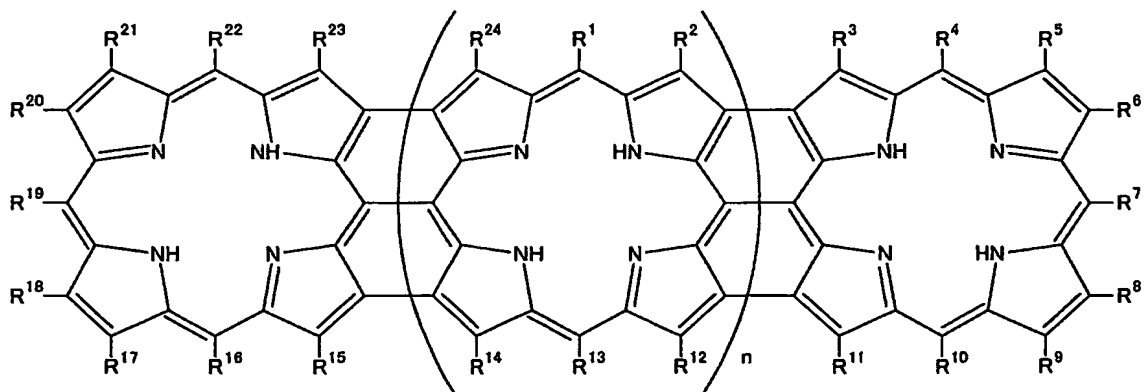
一般式（２）：



（但し、前記一般式（２）において、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも１つは酸性置換基である。また、 M で表される金属群は任意の金属種である。）

３．対向電極間に、下記の一般式（３）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

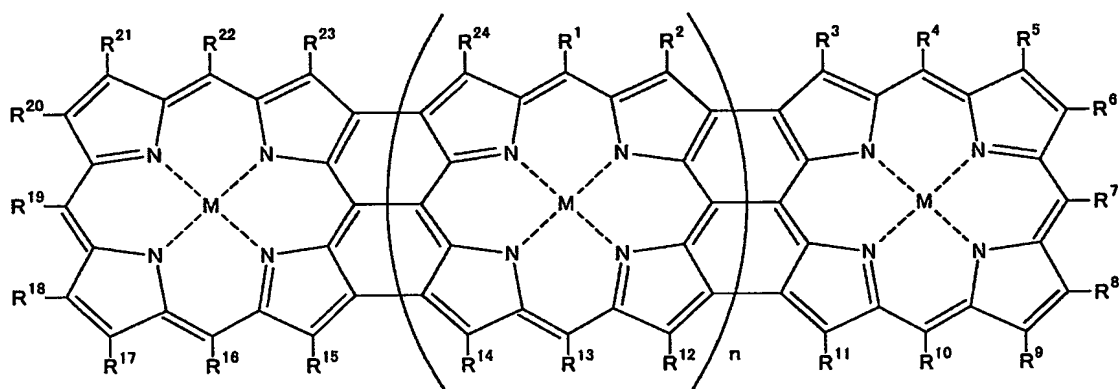
一般式（３）：



（但し、前記一般式（３）において、 $R^1 \sim R^{24}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも１つは酸性置換基である。また、 n は１以上の整数である。）

4. 対向電極間に、下記的一般式(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

一般式(4)：



(但し、前記一般式(4)において、 $R^1 \sim R^{24}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも1つは酸性置換基である。また、Mで表される金属群は任意の金属種である。さらに、nは1以上の整数である。)

5. 前記酸性置換基がカルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等である請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

6. 前記一般式(1)又は(2)の $R^1 \sim R^{18}$ 或いは前記一般式(3)又は(4)の $R^1 \sim R^{24}$ が水素原子、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルコキシ基、置換又は未置換のアリールオキシ基、置換又は未置換のアルキルチオ基、置換又は未置換のアリールチオ基、置換又は未置換のアルキルアミノ基、置換又は未置換のアリールアミノ基、置換又は未置換のカルボン酸エステル基、置換又は未置換のカルボン酸アミド基、置換又は未置換のスルホン酸エステル基、置換又は未置換のスルホン酸アミド基、置換又は未置換のカルボニル基、置換又は未置換のシリル基、置

換又は未置換のシロキシ基等の置換基であり、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも1つ又は $R^{19} \sim R^{24}$ の少なくとも1つがカルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基である請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

7. 前記一般式(2)又は(4)において、Mで表される金属群がZn、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属種である、請求の範囲第1項又は第4項記載の色素増感型光電変換装置。

8. 前記半導体層が酸化物半導体からなる請求の範囲第1項～第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

9. 前記半導体層が、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも2種からなる増感色素を担持させてなる半導体層からなる請求の範囲第1項～第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

10. 前記半導体層が、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも1種からなる増感色素と、ルテニウムビスピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

11. 透明導電膜を備えた透明基板と、前記透明基板の対極をなす導電性基板との間に、前記半導体層と前記電解質層とが設けられ、光電変換によって前記透明導電膜と前記導電性基板との間に電気エネルギーを発生する請求の範囲第1項～第4項のいずれか1に記載の色素増感型光電変換装置。

12. 上記装置は、色素増感型太陽電池である請求の範囲第11項記載の色素増感型光電変換装置。

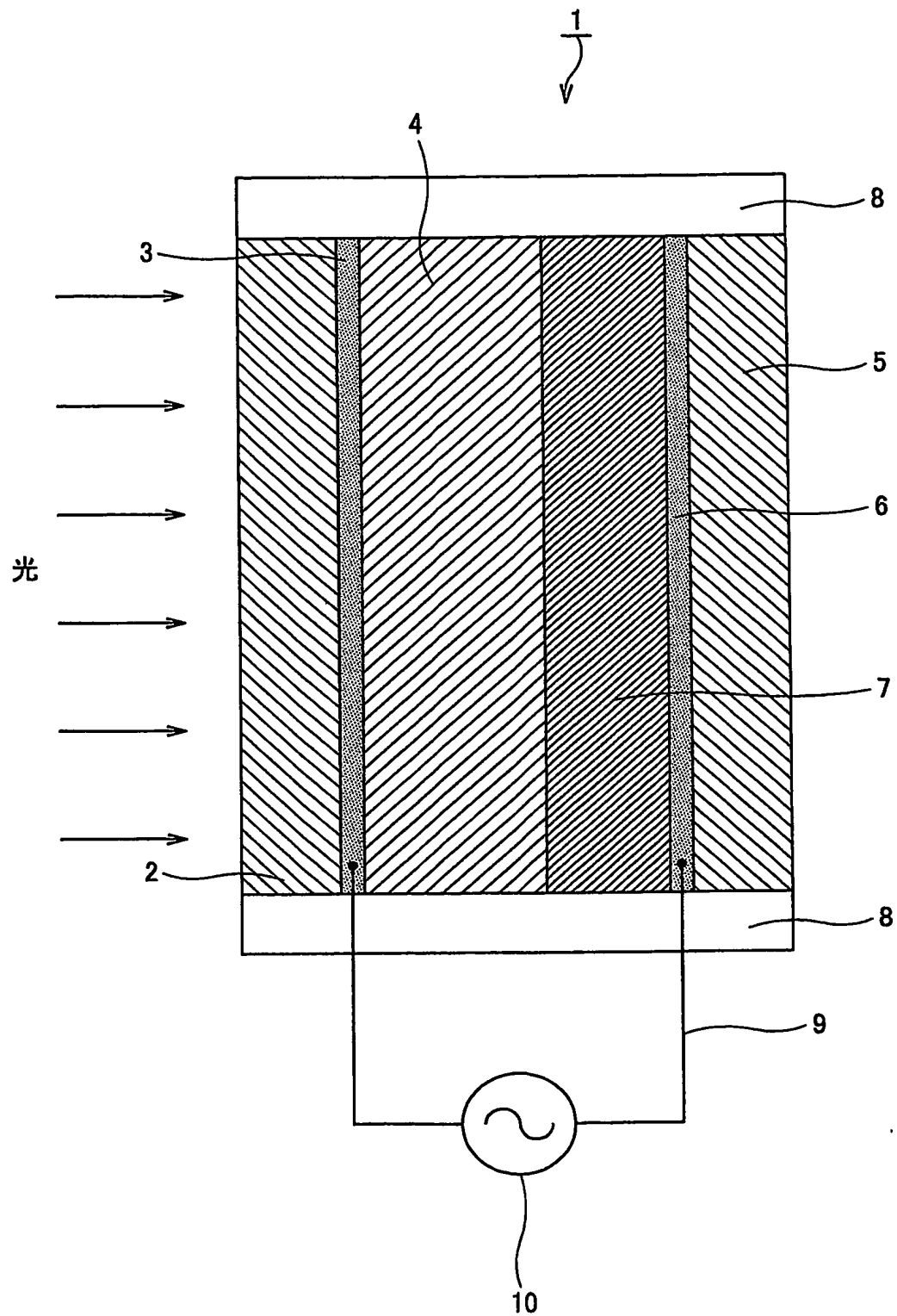


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04, C09B47/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04, C09B47/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/27252 A1 (Yoshiaki KOBUE), 04 October, 2001 (04.10.01), Claims & JP 2001-253883 A	1-12
A	JP 2002-25635 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2002-8741 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 January, 2002 (11.01.02), Claims 1 to 9; detailed explanation of the invention (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2003 (31.07.03)Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 14/00, H01L 31/04, C09B 47/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 14/00, H01L 31/04, C09B 47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2001/27252 A1, (Yoshiaki Kobuke), 2001. 10. 04 claims & JP 2001-253883 A	1-12
A	JP 2002-25635 A, (科学技術振興事業団), 2002. 01. 25 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-8741 A, (富士写真フイルム株式会社), 2002. 01. 11 請求項1-9、発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477